



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: 195 47 699.9  
②2 Anmeldetag: 20. 12. 95  
④3 Offenlegungstag: 24. 7. 97

⑦1 Anmelder:  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

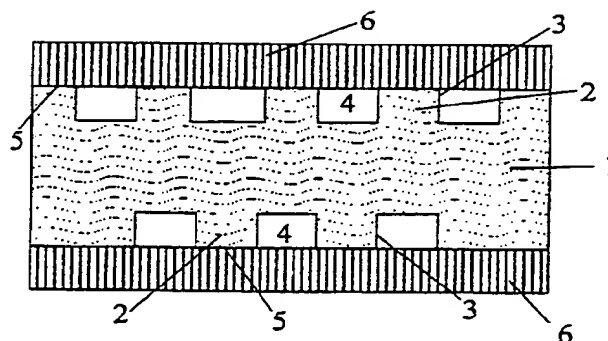
⑦2 Erfinder:  
Quadackers, Willem J., Dr., Wijnandsrade, NL

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 44 22 624 A1  
EP 04 10 661 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Bipolare Platte mit selektiver Beschichtung

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf eine bipolare, aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehende Platte (1) mit einer Korrosionseffekte vermindernenden Schicht im Bereich der Gasleitflächen (3). Diese weist eine auf der Elektroden-Kontaktfläche (5) befindliche Mischoxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampftrate auf. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der bipolaren Platte, bei der als Plattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung verwendet und eine elektrisch isolierende, Korrosionseffekte vermindernde Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen durchgeführt wird. Anschließend wird die Oberfläche mit Metallen, aus denen sich eine Oxidschicht mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampftrate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet, elektrochemisch beschichtet.



Die Erfindung bezieht sich auf eine aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehenden bipolare Platte einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Korrosionseffekte vermindern Schicht im Bereich der Gasleitflächen sowie ein Herstellungsverfahren für diese Platte. Eine derartige bipolare Platte sowie ein Herstellungsverfahren sind aus DE 44 10 711 C1 bekannt.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC) ermöglicht eine direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Der Brennstoff ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  etc.) wird von einem Oxidationsmittel ( $O_2$ , Luft) durch einen sauerstoffleitenden Feststoffelektrolyten (Y-stabilisiertes  $ZrO_2$ ) getrennt. Bei einer Betriebstemperatur der Zelle von etwa  $950^\circ C$  werden Sauerstoffionen von der Kathodenseite durch den Elektrolyten geleitet, die an der Anode mit dem Brennstoff reagieren. Wegen des Ladungsausgleichs fließt ein Elektronenstrom in gleicher Richtung.

Damit die genannten Reaktionen mit genügend hohen Umsätzen ablaufen können, muß der Elektrolyt mit porösen, katalytisch wirkenden Elektrodenmaterialien beschichtet sein. Im allgemeinen besteht die Anode (Brennstoffseite) aus einem  $Ni/ZrO_2$ -Cermet, die Kathode (Sauerstoffseite) aus  $LaMn$ -Perowskit.

Die Spannung, die an einer Einzelzelle abgegriffen werden kann, ist recht niedrig (kleiner 1 V). Um die SOFC-Technik für die Stromerzeugung nutzen zu können, müssen daher mehrere Zellen zusammengeschaltet werden. Daher ist noch eine weitere Zellkomponente nötig, nämlich die bipolare Platte, die auch Interkonnektor genannt wird. Im Gegensatz zum Elektrolyten und den Elektroden, die größenordnungsmäßig  $100\ \mu m$  dick sind, ist die bipolare Platte bei den heute diskutierten SOFC-Flachzellen-Konzepten einige Millimeter dick und bildet dabei nicht nur das gaszuleitende Verbindungsglied zwischen den Einzelzellen, sondern auch die tragende Komponente der Zelle (EP 0338 823 A1).

Bei Betriebstemperaturen bis größenordnungsmäßig  $1000^\circ C$  muß die bipolare Platte daher folgende Eigenschaften besitzen: ausreichende mechanische Festigkeit, Gasdichtigkeit, einfache (kostengünstige) Herstellbarkeit, thermische Ausdehnung, die den keramischen Elektrodenmaterialien ähnelt, gute elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit in dem oxidierenden Gas (Luft) und dem Brennstoff ( $H_2O/H_2$ ) und Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien.

Zur Zeit werden zwei Werkstoffgruppen als Bipolarplattenmaterial diskutiert: Keramiken auf  $LaCrO_3$ -Basis sowie metallische Hochtemperatur-Werkstoffe. Letztere werden neuerdings wegen besserer Zähigkeit, besserer elektrischer Leitfähigkeit und leichter Bearbeitbarkeit favorisiert. Aufgrund der geforderten Heißgas-Korrosionsbeständigkeit kommen nur  $Cr_2O_3$ - oder  $Al_2O_3$  bildende Hochtemperatur-Werkstoffe in Frage. Dabei scheiden Legierungen auf  $NiCr$ - oder  $FeNiCr$ -Basis wegen des zu hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\approx 20 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$  im Vergleich zu  $10 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$  für Elektrolyt/Elektroden) nach dem heutigen Kenntnisstand im allgemeinen aus.

Generell kann gesagt werden, daß  $Al_2O_3$  bildende Legierungen mit sehr langsamem Schichtwachstum zwar eine bessere Korrosionsbeständigkeit als  $Cr_2O_3$  bildende Legierungen zeigen. Jedoch treten durch die  $Al_2O_3$ -Bildung Probleme wegen der Erhöhung des Übergangswiderstandes an den Kontaktstellen zwischen bipolarer Platte und Elektrode auf. Daher sind

chromoxidbildende Legierungen als Interkonnektorstoff vorgesehen und zwar vor allem Legierungen auf  $Cr$ - oder  $FeCr$ -Basis. Sie haben den zusätzlichen Vorteil eines geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Jedoch verhalten sich die relativ rasch bildenden, dickeren Oxidschichten mechanisch instabil. Sie platzen ab und können so den Gasfluß in den Gaskanälen bei Langzeitbetrieb beeinträchtigen. Außerdem besitzen die nach langen Zeiten gebildeten, dicken  $Cr_2O_3$ -Schichten eine geringe elektrische Leitfähigkeit und bilden bei hohem Sauerstoffdruck (wie er auf der Kathodenseite herrscht) flüchtige Chromoxide oder -hydroxide, die die Kathode oder die Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche "vergiften".

Zur Lösung des Problems der sich bildenden, mechanisch instabilen Oxidschichten ist gemäß DE 44 10 711 C1 vorgesehen, als Bipolarplattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung vorzusehen. Die Legierung ist im Bereich der Gasleitflächen mit einer aus Aluminium bestehenden Schutzschicht versehen. Die Aluminiumschicht bildet bei den in der Brennstoffzelle herrschenden hohen Temperaturen auf seiner Oberfläche eine  $Al_2O_3$ -Schicht um. Die  $Al_2O_3$ -Schicht setzt Korrosionseffekte herab.

Nachteilhafte Auswirkungen sich bildender Chromoxidschichten im Bereich der Kontaktflächen zwischen Elektroden und bipolarer Platte müssen jedoch bei dieser bipolaren Platte unverändert hingenommen werden.

Aus DE 42 42 570 A1 ist bekannt, neben den genannten  $FeCr$ - und  $Cr$ -Basislegierungen als Interkonnektorstoff für Festoxid-Brennstoffzellen eine Mischung aus  $CrNi$ -Legierung und 50 bis 85 Gew. % (bezogen auf die Mischung) Oxidkeramik einzusetzen, die insbesondere aus Siliciumoxid oder Aluminiumoxid besteht und zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten dienen soll. Spezielle Ausführungsdetails und deren mögliche Verhaltensweisen als bipolare Platte sind der Druckschrift jedoch nicht zu entnehmen.

Auch bei dieser bipolaren Platte ist zu erwarten, daß Chromoxidschichten mit oben genannten Problemen entstehen werden.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer bipolaren Platte nebst Herstellungsverfahren, die oxidationsbeständig ist, eine gute Leitfähigkeit an der Grenzfläche zur Elektrode und eine geringe Abdampfrate von flüchtigem Chromoxid/hydroxid aufweist.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine bipolare Platte sowie durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptbzw. Nebenspruchs.

Elektroden-Kontaktfläche ist die Grenzfläche zwischen bipolarer Platte und Elektrode.

Eine Mischoxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampfrate wird z. B. durch Aufbringen einer dünnen Schicht aus einem Metall oder aus Metalloxiden erreicht, die bei Hochtemperatur-Einsatz mit  $Cr$  oder/und  $Cr_2O_3$  an der Oxid/Gas-Grenzfläche ein Mischoxid (z. B. von Spinelltyp) bildet. Dieses Mischoxid muß eine geringere Abdampfrate als  $Cr_2O_3$  aufweisen und außerdem durch Einbau der Metallionen in das  $Cr_2O_3$  dessen elektrische Leitfähigkeit erhöhen.

Hierfür geeignete Metalle oder deren Oxide sind z. B.  $Ni$ ,  $Co$  oder  $Fe$ , wobei der Einfluß von  $Ni$  auf die elektrische Leitfähigkeit von  $Cr_2O_3$  am größten ist. Die Metalle oder deren Oxide können z. B. durch übliche PVD oder CVD-Verfahren aufgebracht werden. Ein kostengünstiges Verfahren für die Metalle ist außerdem galva-

nische Abscheidung bzw. Elektroplattieren.

Zur Herstellung einer bipolaren Platte wird eine entsprechende chromoxidbildende Legierung gemäß DE 44 10 711 C1 derart beschichtet, daß eine Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen durchgeführt wird, die elektrisch isoliert sowie Korrosionseffekte vermindert.

Eine derartige Beschichtung kann beispielsweise in Form einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen erfolgen.

Zu diesem Zweck wird beispielsweise die Oberfläche der bipolaren Platte mit Aluminium angereichert. Bei Temperaturen von z. B.  $1000^\circ\text{C}$  wird die angereicherte Schicht voroxidiert, so daß sich auf der gesamten Interkonnectoroberfläche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet. Die Oxidschicht und die Al-angereicherte Zone wird von den Stegoberflächen der bipolaren Platte (d. h. von den Kontaktflächen mit den Elektroden) durch einen konventionellen Schleifvorgang entfernt.

Die Schichtdicke sollte einige Mikrometer betragen. Geeignet ist insbesondere eine Schichtdicke von 1 bis  $3\text{ }\mu\text{m}$ .

Anschließend wird eine elektrochemische Beschichtung der Oberfläche mit Metallen vorgenommen, aus denen sich eine Oxidschicht mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampftrate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet. Es wird durch ein elektrochemisches Verfahren beschichtet, damit keine Beschichtung im Bereich der Gasleitflächen mehr erfolgt. Diesen Zweck erfüllt beispielsweise eine galvanische Beschichtung. Geeignete Metalle sind z. B. Nickel, Cobalt oder Eisen.

Vorzugsweise wird eine dünne Schicht von z. B. ca.  $1-10\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $1-3\text{ }\mu\text{m}$  elektrochemisch abgeschieden. Da auf den Gaskanalwänden eine Schicht mit elektrisch isolierenden Eigenschaften vorliegt, wird an diesen Stellen keine metallische Abscheidung auftreten. Die Abscheidung geschieht nur auf den Teilen der bipolaren Platte, die metallisch blank sind, also wie erwünscht auf den Stegoberflächen (Kontaktstellen mit den Elektroden).

Mittels des Verfahrens wird so eine selektiv beschichtete bipolare Platte hergestellt, die aus einer chromoxidbildenden Legierung besteht. Diese weist im Bereich der Gasleitflächen eine Schutzschicht auf, die Korrosionseffekte vermindert und ein elektrischer Isolator ist. Z. B. handelt es sich um eine dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Im übrigen ist sie mit einer Metallschicht an der Elektrodenkontaktfläche überzogen. Als Metalle kommen insbesondere Fe, Ni oder Co in Betracht, da diese die physikalischen Eigenschaften des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in gewünschter Weise modifizieren.

Als Bipolarplattenmaterialien eignen sich Chrom-, NiCr-FeCr-, Chrom-Nickel-Legierungen. Bevorzugt werden je doch Chrom- oder Eisen-Chrom-Legierungen verwendet. Eine aus z. B. Aluminium bestehende Anreicherungsschicht auf den Gaskanalwänden sollte eine Dicke zwischen  $20$  und  $200\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $50$  bis  $100\text{ }\mu\text{m}$ , aufweisen. Die metallische Schicht auf den Stegoberflächen sollte  $1-10\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $1-3\text{ }\mu\text{m}$  betragen.

Es zeigen:

Fig. 1 Schnitt durch eine zwischen Anode und Kathode angeordnete bipolare Platte;

Fig. 2 Ausschnitt einer bipolaren Platte und die einzelnen Schritte bei der selektiven Beschichtung.

Fig. 1 zeigt die bipolare Platte 1 aus einer chromoxidbildenden Legierung und zwar für  $T \geq 900^\circ\text{C}$  eine

Cr-Basis-Legierung oder für  $T \leq 900^\circ\text{C}$  einen ferritischen Stahl mit  $12-35\text{ Gew. \% Cr}$ . Die typische Form (Platte von einigen Millimetern Dicke mit Gaskanälen) kann nach herkömmlicher Art durch zerspanende Bearbeitung eines Blechmaterials hergestellt werden oder mittels einer endkonturnahen Fertigung (nearnet-shape Verfahren) nach pulvermetallurgischen Methoden (MIM, WPP). Die Stege 2 auf der Platte 1, die die Seitenwände 3 der Gaskanäle 4 bilden, werden zunächst geringfügig höher gefertigt, als in der Endform gewünscht ist (Fig. 2a), um der abschließenden Abtragung von Al-Anreicherungs- 7 und Oxidschichten 8 auf den Kontaktflächen 5 zwischen bipolarer Platte 1 mit den Elektroden 6 (Stirnflächen) Rechnung zu tragen.

Die so vorgefertigte bipolare Platte wird einem konventionellen Alitierungsvorgang unterzogen. Dazu wird die Platte in einem Pulvergemisch aus einem Inertmaterial (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 90%), einem Chlorid/Fluorid-Aktivator (z. B. NaCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5%) und Al-Pulver (5%) bei erhöhter Temperatur ( $600-1300^\circ\text{C}$ ) unter Schutzgasatmosphäre (z. B. Argon) ausgelagert. Typische Alitierungsbedingungen wären 3 h bei  $1000^\circ\text{C}$ . Dabei entsteht auf der Oberfläche der Platte (Stirnflächen 5 der Stege und Wände 3 der Gaskanäle) eine Al-angereicherte Zone 7 gemäß Fig. 2a. Bei Vorliegen einer Cr-Basis-Legierung bilden sich z. B. intermetallische Phasen vom Typ  $\text{Cr}_5\text{Al}_{18}$  oder  $\text{Cr}_4\text{Al}_{19}$ . Für die Anreicherung der Oberfläche mit Al können unterschiedliche Alitertechniken oder auch andere Methoden angewandt werden, falls dies aus verfahrenstechnischen Gründen erwünscht wäre, z. B. CVD, PVD oder mechanische Beschichtung.

Nach der Al-Anreicherung erfolgt die in Fig. 2b gezeigte Voroxidation zur Bildung einer dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht 8 auf der Oberfläche des Interkonnectors (z. B. durch Oxidation in Luft bei  $1000^\circ\text{C}$  für 1 h).

Durch eine einfache großflächige mechanische Bearbeitung (z. B. Schleifen) wird die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht 8 und die Al-angereicherte Schicht 7 von den Stirnflächen 5 der Stege 2 entfernt, deren anfängliche Überdimensionierung der Dicke des abzuschleifenden Materials gerecht wird, die größer sein soll als die Dicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht 8 plus die Eindringtiefe des Aluminiums in der Al-angereicherten Zone 7 (siehe Fig. 2c).

Dann erfolgt eine Beschichtung (Schichtdicke  $1-10$  insbesondere  $1-3\text{ }\mu\text{m}$ ) mit Ni, Fe oder Co durch ein elektrochemisches Verfahren (z. B. galvanische Abscheidung). Durch die vorhandene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf den Gaskanalwänden wird hier kein Metall abgeschieden. Die Abscheidung geschieht, wie gewünscht, nur auf den Stegoberflächen 5, d. h. an den Grenzflächen des Interkonnectors mit den Elektroden (vergleiche Fig. 2d).

Somit wird erreicht, daß die bipolare Platte in der Endkontur auf den Stirnflächen 5 der Stege 2 eine dünne Schicht 9 aus Metall (Ni, Fe, Co) auf dem Grundmaterial (z. B. Cr-Basis- oder ferritischer FeCr-Legierung) aufweist, während auf den "Wänden" der Gaskanäle eine aluminiumreiche Schicht 7, bedeckt mit einer dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht 8 vorliegt.

Bei Betriebsbedingungen (etwa  $950^\circ\text{C}$  in Luft/ $\text{O}_2$  bzw. in  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  oder in anderen Brennstoffgemischen) bildet die so hergestellte bipolare Platte auf der Oberfläche 5 der Stege 2 (d. h. an den Kontaktstellen mit den Elektroden) die gewünschte Schicht auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Basis, die mit Fe, Ni oder Co dotiert und an den Grenzflächen zum Gas mit einem Mischoxid (z. B. CrNi-, Cr/Co- oder Cr/Fe-Spinell) bedeckt ist, während auf den Wänden der Gaskanäle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weiter aufwächst.

## Patentansprüche

1. Bipolare, aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehende Platte (1) mit einer Korrosionseffekte vermindern- 5  
den Schicht im Bereich der Gasleitflächen (3), **gekennzeichnet durch** eine auf der Elektroden-Kontaktfläche (5) befindlichen Misch-  
oxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampf-  
rate.

2. Verfahren zur Herstellung einer bipolaren Platte, 10  
bei der als Plattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung verwendet und eine elektrisch isolierende, Korrosionseffekte vermindern-  
de, Korrosionseffekte vermindern- de Oberflächen-  
beschichtung im Bereich der Gasleitflächen durch-  
geführt wird, gekennzeichnet durch eine anschlie- 15  
ßende elektrochemische Beschichtung der Oberfläche mit Metallen, aus denen sich eine Oxidschicht  
mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampf-  
rate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet. 20

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

25

30

35

40

45

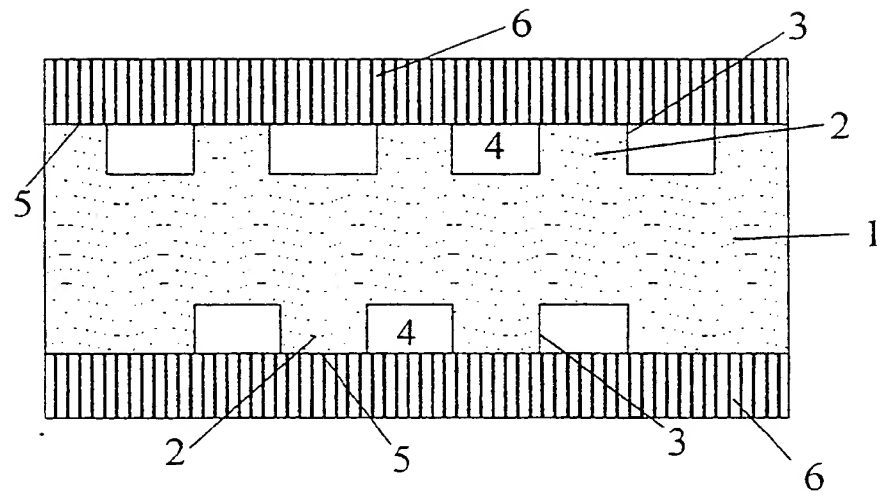
50

55

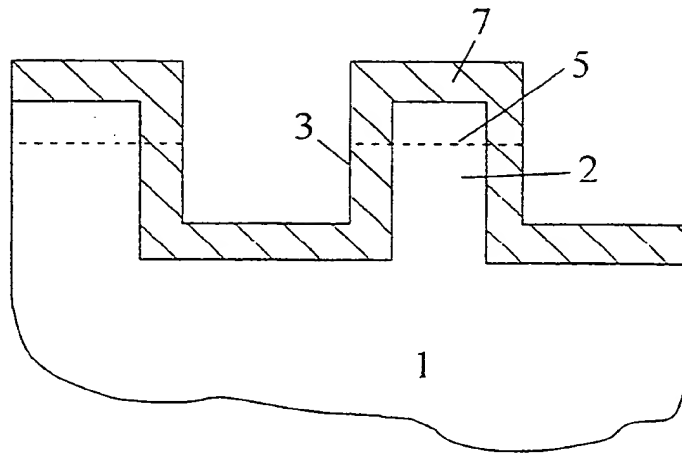
60

65

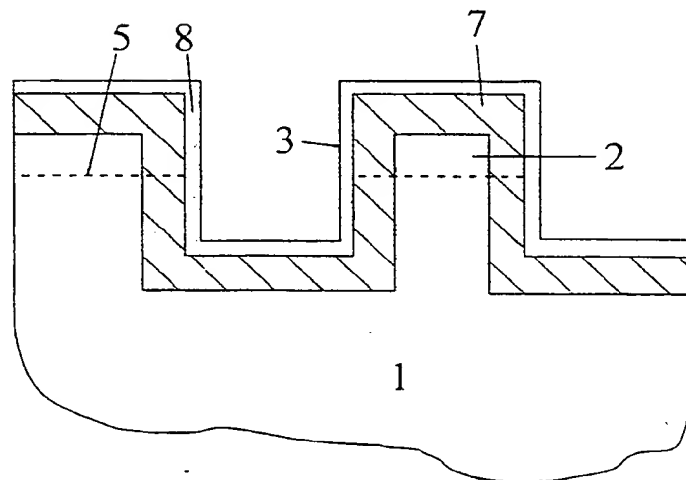
- Leerseite -



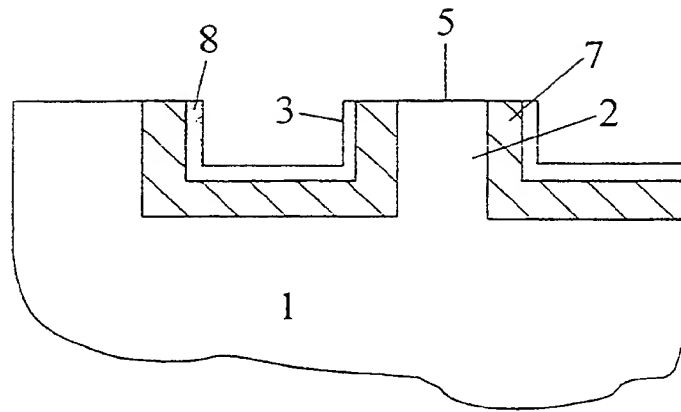
Figur 1



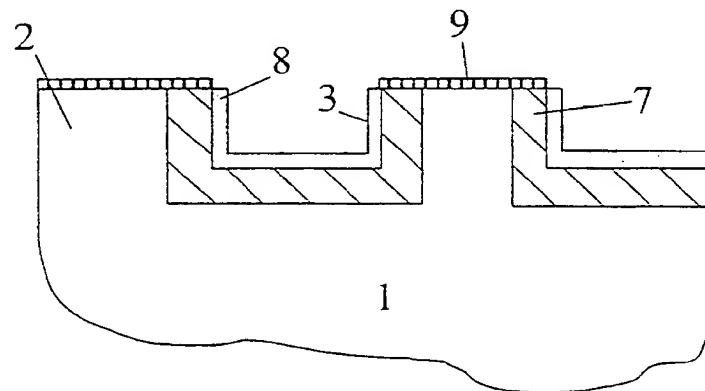
Figur 2a



Figur 2b



Figur 2c



Figur 2d